

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-175817

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl.

C01B 33/44  
B01J 13/00  
C08L 71/02  
C09D 7/12  
C09D171/02  
// A61K 7/00  
B05D 7/24

(21)Application number : 07-341293

(71)Applicant : CO-OP CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1995

(72)Inventor : SEKIMOTO TAKAHIRO  
SAITO KANAKO  
FUJISAKI TOSHIKAZU  
ANDO SEINOSUKE

### (54) SOL-GEL COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition having uniform dispersibility, high viscosity and long-term stability in an organic solvent and/or polysiloxanes by blending an organic modified clay mineral obtained by introducing a specific quaternary ammonium ion into an intercalation of a swelling layered silicate with an anionic surfactant.

SOLUTION: The composition contains an organic modified clay mineral obtained by introducing a quaternary ammonium ion having polyoxyethylene group and/or a quaternary ammonium ion having polyoxypropylene group into intercalation of a swelling layered silicate and an anionic surfactant. The sol-gel composition is formed by dispersing the composition into an organic solvent and/or polysiloxanes. The swelling layered silicate includes e.g. a smectite based clay mineral or a swelling mica mineral.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-175817

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/44			C 0 1 B 33/44	
B 0 1 J 13/00			B 0 1 J 13/00	B
C 0 8 L 71/02	L Q D		C 0 8 L 71/02	L Q D
C 0 9 D 7/12	P S K		C 0 9 D 7/12	P S K
171/02	P L Q		171/02	P L Q

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-341293

(22) 出願日 平成7年(1995)12月27日

(71) 出願人 000105419

コープケミカル株式会社  
東京都千代田区一番町23番地3

(72) 発明者 関本 貴裕

新潟県新潟市榎町3 コープケミカル株式  
会社新素材研究所内

(72) 発明者 斎藤 加奈子

新潟県新潟市榎町3 コープケミカル株式  
会社新素材研究所内

(72) 発明者 藤崎 敏和

新潟県新潟市榎町3 コープケミカル株式  
会社新素材研究所内

(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ソル・ゲル組成物

(57) 【要約】

【課題】 有機溶媒及び／又はポリシロキサン類を含む、均一な分散性、高い粘性及び長期安定性を同時に満足させるソル・ゲル組成物を提供する。

【解決手段】 膨潤性層状ケイ酸塩の層間に、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオン及び／又はポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが導入された有機変性粘土鉱物と、アニオン界面活性剤を含有するソル・ゲル組成物。

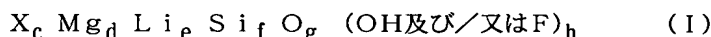
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 膨潤性層状ケイ酸塩の層間に、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオン及び／又はポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが導入された有機変性粘土鉱物と、アニオン界面活性剤を含有する組成物。

【請求項2】 ソル・ゲル組成物である、請求項1記載の組成物。

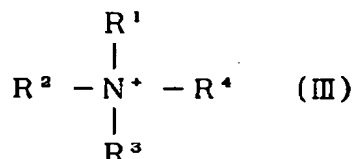
【請求項3】 有機溶媒及び／又はポリシロキサン類を含有する請求項2記載の組成物。

【請求項4】 膨潤性層状ケイ酸塩が、スメクタイト系粘土鉱物又は膨潤性雲母鉱物である、請求項1～3のい



【式中、Xは層間イオンで、Liイオン及び／又はNaイオンを表し、cは0.1～1.0であり、dは2.4～2.9であり、eは0.1～0.6であり、fは3.5～4.5であり、gは9.5～10.5であり、hは1.5～2.5である】

【請求項7】 ポリオキシエチレン基を有する第四級ア



【式 (III) において、 $R^1$  は水素原子、炭素数1～30のアルキル基又はベンジル基を表し、 $R^2$  及び  $R^3$  は  $(CH_2 CH_2 O)_n - H$  基又は炭素数1～30のアルキル基を表し、 $R^4$  は  $(CH_2 CH_2 O)_n - H$  基を表し、 $n$  は1～50であり；式 (IV) において、 $R^5$  は水素原子、炭素数1～30のアルキル基又はベンジル基を表し、 $R^6$  及び  $R^7$  は  $(CH_2 CH(CH_3)O)_m - H$  基、 $(CH_2 CH_2 CH_2 O)_m - H$  基又は炭素数1～30のアルキル基を表し、 $R^8$  は  $(CH_2 CH(CH_3)O)_m - H$  基又は  $(CH_2 CH_2 CH_2 O)_m - H$  基を表し、 $m$  は1～50である】

【請求項8】 アニオン界面活性剤が、ポリオキシエチレン基を有するアニオン界面活性剤である、請求項1～7のいずれか1項記載の組成物。

【請求項9】 請求項2～8のいずれか1項記載の組成物を含有する化粧料。

【請求項10】 請求項2～8のいずれか1項記載の組成物を含有する塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機変性粘土鉱物とアニオン界面活性剤を含有するソル・ゲル組成物、及びそれを含有する化粧料及び塗料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 層状ケイ酸塩鉱物は、粘土を構成する代

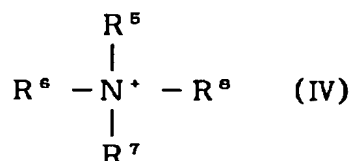
ずれか1項記載の組成物。

【請求項5】 スメクタイト系粘土鉱物が、合成スメクタイトである、請求項4記載の組成物。

【請求項6】 合成スメクタイトが、ケイ酸とマグネシウム塩の均質混合液にアルカリ溶液を反応させてケイ素・マグネシウム複合体を合成し、副生した電解質を除去した後、該複合体にリチウムイオンと必要に応じてナトリウムイオン及び／又はフッ素イオンを添加して100℃ないし350℃で水熱反応させ、次いで乾燥して得られる、次式 (I) の合成スメクタイトである、請求項5記載の組成物。

ンモニウムイオンが一般式 (III) で示されるイオンであり、ポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが一般式 (IV) で示されるイオンである、請求項1～6のいずれか1項記載の組成物。

## 【化1】



表的な鉱物であって、2：1型層状ケイ酸塩鉱物にあっては、2層のシリカ四面体層の間にマグネシウム八面体層又はアルミニウム八面体層が挟まれたサンドイッチ型の3層構造を有し、これが、数～数10層積層した構造をしている。

【0003】 膨潤性層状ケイ酸塩のケイ酸塩層は負の電荷を有しているが、その電荷は層間に存在するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属カチオンによって中和されているため、全体として電荷がバランスしている。これらの膨潤性層状ケイ酸塩であるスメクタイト系粘土鉱物や膨潤性雲母系鉱物は、陽イオン交換能を有する微粒子で、層間が広がり易く、水中で分散してチクソトロピー性を有するゾルを形成し、濃度を高くするとゲルを形成する性質を有している。

【0004】 膨潤性層状ケイ酸塩は、種々のカチオン性の有機化合物をインターカレートさせることにより有機変性粘土鉱物とすることができ、膨潤性層状ケイ酸塩の層間に、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオン及び／又はポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが導入された有機変性粘土鉱物は、特開平6-24732号公報、特開平6-287014号公報、特開平7-187656号公報及び特開平7-187657号公報に開示されている。

【0005】 このうち、合成スメクタイトの層間にポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンが

導入された有機変性粘土鉱物は、高極性有機溶媒に分散し、増粘するが、長時間放置しておくとも2層に分離するといった現象が生ずることがあった。

【0006】また、合成スメクタイトの層間にポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンを導入した有機変性粘土鉱物は、広範囲の有機溶媒やポリシロキサン類に分散するが、高い粘性を有するものではなかった。

【0007】また、合成スメクタイトの層間にポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンとポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンを混合して導入した有機変性粘土鉱物は、上記2つの性質を兼ね備えたものであるが、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンが多く導入された有機変性粘土鉱物は分散性が悪く、またポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが多く導入された有機変性粘土鉱物は粘性が低い、という問題が残し、分散性と粘性のどちらも優れているものは得られなかった。

【0008】また、上記有機変性粘土鉱物をアルコール類等の有機溶媒の増粘剤や乳化剤として化粧料に使用した場合、安定性が不十分で、沈殿が生じたり、粘度変化が生じてしまうといった問題があった。

【0009】さらに、上記有機変性粘土鉱物を有機溶媒の増粘剤として塗料に使用した場合にも、はけ塗り、噴霧作業を行うと、塗装面に凝集物が付着するといった問題があった。

【0010】特公平6-98298号公報には、有機変性粘土鉱物と、アニオン界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウムと、ポリオキシプロピレン基を有するカチオン界面活性剤を含有するゲル組成物が開示されている。しかし、該ゲル組成物に用いられている有機変性粘土鉱物は、例えばベンジルオクタデシルジメチルアンモニウム変性モンモリロナイトであり、本発明に使用しているポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンやポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが導入された有機変性粘土鉱物ではない。このため、溶剤としてエタノール等の高極性溶媒を用いた場合には、有機変性粘土鉱物が溶媒にうまく分散せず、2層に分離し、沈殿物を生ずるため、化粧料用ゲル化剤として満足しうるものではなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機溶媒及び／又はポリシロキサン類中で、均一な分散性、高い粘性及び長期安定性の3つの条件を同時に満足させる組成物、特にゾル・ゲル組成物を提供する。また、上記ゾル・ゲル組成物を含有し、アルコール類や酢酸エチル、酢酸ブチル等の高極性有機溶媒に対してチクソトロピー性を有し、しかも経時安定性の良好な化粧料を提供する。また、上記ゾル・ゲル組成物を含有し、沈殿物や凝集物

を生成しない、経時安定性の良好な塗料組成物を提供する。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、膨潤性層状ケイ酸塩の層間にポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオン及び／又はポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンを導入された有機変性粘土鉱物と、アニオン界面活性剤を含有する組成物は、有機溶媒やポリシロキサン類を含有することにより均一で安定なゾルやゲルを形成し、かつ該組成物を少量添加するだけで、高い粘性が安定して得られることを見いだした。

【0013】すなわち本発明は、膨潤性層状ケイ酸塩の層間に、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオン及び／又はポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが導入された有機変性粘土鉱物と、アニオン界面活性剤を含有する組成物に関する。

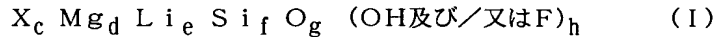
【0014】

【発明の実施の形態】本発明で原料として使用する膨潤性層状ケイ酸塩は、陽イオン交換能を有し、さらに層間に水を取り込んで膨潤する性質を示す層状ケイ酸塩で、スメクタイト系粘土鉱物や膨潤性雲母系鉱物等を挙げることができる。スメクタイト系粘土鉱物としては、例えばヘクトライト、サボナイト、スチブンサイト、バイデライト、モンモリロナイト、ノントロナイト、ベントナイト等の天然品又は化学的合成品、又はこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。また膨潤性雲母系鉱物としては、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四ケイ素雲母、Li型四ケイ素雲母等の天然品又は化学的合成品で、層間にLiイオンやNaイオンを有する膨潤性雲母、又はこれらの置換体、誘導体あるいはこれらの混合物が挙げられ、バーミキュライト、フッ素バーミキュライト等も用いることができる。

【0015】合成スメクタイトとしては、ルーセントライト（コープケミカル（株）製）、ラボナイト（英国ラポート社製）、サーマビス（独国ヘンケル社製）、スメクトン（クニミネ工業（株）製）等が挙げられる。

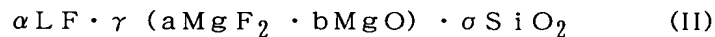
【0016】本発明で使用する合成スメクタイト系粘土鉱物は、特公昭61-12848号公報に記載されている製法、あるいはそれと類似の製法により製造される、すなわち、ケイ酸とマグネシウム塩の均質混合液にアルカリ溶液を反応させてケイ素・マグネシウム複合体を合成し、副生した電解質を除去した後、該複合体にリチウムイオンと必要に応じてナトリウムイオン及び／又はフッ素イオンを添加して、100℃ないし350℃で水熱反応させ、次いで乾燥して得られ、ヘクトライト型粘土鉱物に類似した構造を有する一般式（I）の合成スメクタイトが好ましい。

【0017】



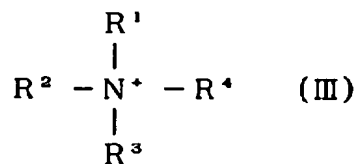
〔式中、Xは層間イオンで、Liイオン及び/又はNaイオンを表し、cは0.1～1.0であり、dは2.4～2.9であり、eは0.1～0.6であり、fは3.5～4.5であり、gは9.5～10.5であり、hは1.5～2.5である〕

【0018】本発明で使用する膨潤性雲母系鉱物は、例えば特開平2-149415号公報に記載された方法に



〔式中、Lは層間イオンで、Naイオン又はLiイオンを表し、 $\alpha$ は0.1～2であり、 $\gamma$ は2～3.5であり、 $\sigma$ は3～4であり、a及びbはそれぞれ0～1であり、 $a+b=1$ である〕

【0020】膨潤性層状ケイ酸塩の陽イオン交換容量は、粘土100g当り10ミリ当量以上、好ましくは60ミリ当量以上であり、一般式(I)の合成スメクタイトの場合は、85～130ミリ当量であり、交換容量が大きいほどよい。天然の膨潤性層状ケイ酸塩は、50%



【0023】〔式(III)において、 $R^1$ は水素原子、炭素数1～30のアルキル基又はベンジル基を表し、 $R^2$ 及び $R^3$ は $(CH_2 CH_2 O)_n - H$ 基又は炭素数1～30のアルキル基を表し、 $R^4$ は $(CH_2 CH_2 O)_n - H$ 基を表し、nは1～50であり；式(IV)において、 $R^5$ は水素原子、炭素数1～30のアルキル基又はベンジル基を表し、 $R^6$ 及び $R^7$ は $(CH_2 CH(CH_3)O)_m - H$ 基、 $(CH_2 CH_2 CH_2 O)_m - H$ 基又は炭素数1～30のアルキル基を表し、 $R^8$ は $(CH_2 CH(CH_3)O)_m - H$ 基又は $(CH_2 CH_2 CH_2 O)_m - H$ 基を表し、mは1～50である。〕

【0024】一般式(III)で示される第四級アンモニウムイオンにおけるアルキル基は、炭素数1～30であり、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、オクタデシル等が挙げられるが、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ のうち少なくとも1つのアルキル基は炭素数10～20であることが好ましい。

【0025】ポリオキシエチレン基 $(CH_2 CH_2 O)_n - H$ のnは、好ましくは2～20であり、その付加モル数は多い方が好ましい。かつ複数のポリオキシエチレン基が置換している場合、それらのポリオキシエチレン単位の合計は2～50であるが、6以上、好ましくは10以上、特に好ましくは15以上である。

【0026】一般式(III)で示される第四級アンモニウ

より、ケイフッ化ナトリウムもしくはケイフッ化リチウムとタルクの混合物、又はケイフッ化ナトリウムもしくはケイフッ化リチウムとフッ化ナトリウムもしくはフッ化リチウムとタルクの混合物を、700～1,000℃で加熱処理することにより得られ、次式(II)で示される合成膨潤性フッ素雲母が好ましい。

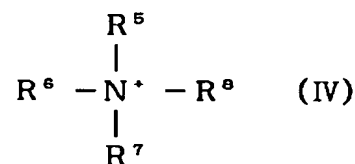
【0019】

以下の非粘土不純物を含有していてもよいが、非粘土不純物の量は10%以下が望ましい。

【0021】ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンとしては、一般式(III)で示されるものが好ましく、ポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンとしては一般式(IV)で示されるものが好ましい。

【0022】

〔化2〕



ムイオンを導入するには、該イオンを含む第四級アンモニウム塩が用いられるが、そのような塩としては、例えば $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $OH^-$ 、 $CH_3 COO^-$ 等の陰イオンとの塩を挙げることができる。

【0027】一般式(III)で示される第四級アンモニウムイオンを有する塩の具体例としては、

ポリオキシエチレン・トリアルキルアンモニウムクロリド

ポリオキシエチレン・トリアルキルアンモニウムブロミド

ポリオキシエチレン・ジアルキルアンモニウムクロリド

ポリオキシエチレン・ジアルキルアンモニウムアセテート

ポリオキシエチレン・ベンジル・ジアルキルアンモニウムクロリド

ポリオキシエチレン・ベンジル・ジアルキルアンモニウムブロミド

ジ(ポリオキシエチレン)・アルキルアンモニウムクロリド

ジ(ポリオキシエチレン)・アルキルアンモニウムアセテート

ジ(ポリオキシエチレン)・ベンジル・アルキルアンモニウムクロリド

ジ(ポリオキシエチレン)・ベンジル・アルキルアンモニウムアセテート

ジ(ポリオキシエチレン)・ジアルキルアンモニウムク

ロリド

ジ (ポリオキシエチレン) ・ジアルキルアンモニウムブ  
ロミド

トリ (ポリオキシエチレン) ・アルキルアンモニウムク  
ロリド

トリ (ポリオキシエチレン) ・アルキルアンモニウムブ  
ロミド

トリ (ポリオキシエチレン) ・アルキルアンモニウムア  
セテート

等を挙げることができる。

【0028】一般式 (IV) で示される第四級アンモニウ  
ムイオンにおけるアルキル基は、炭素数1～30であ  
り、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、  
ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノ  
ニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テ  
トラデシル、ペンタデシル、オクタデシル等が挙げられ  
る。

【0029】ポリオキシプロピレン基〔(CH<sub>2</sub> CH  
(CH<sub>3</sub>) O)<sub>m</sub>—H又は (CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O)<sub>m</sub>—H〕  
のmは、1～50であり、好ましくは5～50であり、  
その付加モル数は多いほど、有機溶媒やポリシロキサン  
類に対する分散性はよくなるが、過剰になりすぎると、  
生成物が粘着性を帯びようになる。溶媒に対する分散  
性に重点をおけば、mの数は20～50がより好まし  
い。mの数が5～20である場合には、生成物が非粘着  
性で粉碎性が優れている。

【0030】一般式 (IV) の第四級アンモニウムイオン  
において、R<sup>5</sup> で好ましいものはメチル基又はベンジル  
基である。R<sup>6</sup> で好ましいものは炭素数1～12のアル  
キル基であり、特に好ましいものは炭素数1～4のアル  
キル基であり、最も好ましいものはエチル基である。R<sup>7</sup>  
で好ましいものは炭素数1～4のアルキル基であり、  
特に好ましいものはエチル基である。R<sup>8</sup> で好ましいも  
のは (CH<sub>2</sub> CH (CH<sub>3</sub>) O)<sub>m</sub>—H基又は (CH<sub>2</sub> CH  
2 CH<sub>2</sub> O)<sub>m</sub>—H基であり、mは5～50であるものが  
好ましい。

【0031】一般式 (III) で示される第四級アンモニウ  
ムイオンを導入するには、該イオンを含む第四級アンモ  
ニウム塩が用いられるが、そのような塩としては、例え  
ばC1<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub> COO<sup>-</sup> 等  
の陰イオンとの塩を挙げることができる。

【0032】一般式 (IV) で示される第四級アンモニウ  
ムイオンを有する塩の具体例としては、

ポリオキシプロピレン・トリアルキルアンモニウムクロ  
リド

ポリオキシプロピレン・トリアルキルアンモニウムプロ  
ミド

ジ (ポリオキシプロピレン) ・ジアルキルアンモニウム  
クロリド

ジ (ポリオキシプロピレン) ・ジアルキルアンモニウム

ブロミド

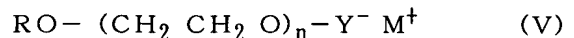
トリ (ポリオキシプロピレン) ・アルキルアンモニウム  
クロリド

トリ (ポリオキシプロピレン) ・アルキルアンモニウム  
ブロミド

等を挙げることができる。

【0033】本発明で使用するアニオン界面活性剤とし  
ては、硫酸エステル塩類、リン酸塩類、カルボン酸塩  
類、スルホン酸塩類等が挙げられる。好ましいアニオン  
界面活性剤は、ポリオキシエチレン基を有するアニオン  
界面活性剤であり、特に好ましくは、次式 (V) のアニ  
オン界面活性剤である。

【0034】



〔式中、Rはアルキル基又はアルキルアール基を表  
し、Y<sup>-</sup> は硫酸エステルイオン、リン酸イオン、カルボ  
ン酸イオンのような陰イオンを表し、M<sup>+</sup> はアルカリ金  
属イオンのような陽イオンを表し、nは2～100を表  
す〕

【0035】例えば、下記のアニオン界面活性剤が挙げ  
られる。

・ライオン (株) 製の次のアルキルフェニル・ポリオキ  
シエチレンエーテル・硫酸エステルナトリウム塩 (商品  
名: サンノール)

NP2030 [R: C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-ph Y: SO<sub>3</sub> M:  
Na n: 9]

NP6130 [R: C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-ph Y: SO<sub>3</sub> M:  
Na n: 50]

OP3330 [R: C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-ph Y: SO<sub>3</sub> M:  
Na n: 22]

DP2630 [R: C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-ph Y: SO<sub>3</sub> M:  
Na n: 15]

・日光ケミカル (株) 製のカルボキシル化POEトリデ  
シルエーテルナトリウム塩

ECT-3NEX [R: C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> Y: CH<sub>2</sub> COO  
M: Na n: 3]

・日光ケミカル (株) 製のPOEラウリルエーテルリン  
酸ナトリウム塩

DLP-10 [R: C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> Y: PO<sub>4</sub> M: Na  
n: 10]

【0036】具体的には、以下の方法で製造することが  
できるが、本発明は以下の製法に限定されるものではな  
い。有機変性粘土鉱物は、特開平6-24732号公報  
又は特開平6-287014号公報に記載されている製  
法、あるいはそれと類似した製法により製造される。す  
なわち、膨潤性層状ケイ酸塩の水分散液に、ポリオキシ  
エチレン基を有する第四級アンモニウム塩溶液又はポリ  
オキシプロピレン基を有する第四級アンモニウム塩溶  
液、あるいはこれらの混合溶液を添加して反応させる。  
得られた反応物を固液分離し、洗浄、乾燥させることに

より、有機変性粘土鉱物が得られる。

【0037】本発明のゾル・ゲル組成物は、有機変性粘土鉱物とアニオン界面活性剤の混合物を、有機溶媒やポリシロキサン類に分散させることにより得られる。なお、有機溶媒やポリシロキサン類に、有機変性粘土鉱物とアニオン界面活性剤を別々に添加して、分散させてもよい。

【0038】ゾル・ゲル組成物を形成している有機溶媒としては、高極性有機溶媒や、その他の各種有機溶媒が挙げられる。

【0039】高極性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールのような低級アルコール類；デカノールのような高級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類；テトラヒドロフランのようなエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチルのようなエステル類；ジメチルホルムアミドのようなアミド類；及びジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンが挙げられる。

【0040】その他の各種有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、パークロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素類；及びクロロベンゼン、フタル酸ジオクチル、メチルセロソルブ等が挙げられる。

【0041】ポリシロキサン類としては、各種シリコンオイル等が挙げられる。

【0042】本発明のゾル・ゲル組成物における有機変性粘土鉱物の含量は0.01～40重量%、好ましくは0.1～20重量%、特に好ましくは1～10重量%である。0.01%以下では十分な粘性やチクソトロピー性が得られず、また40重量%以上では分散液がゲル化して、分散しきれないものが凝集してしまうためである。

【0043】また、アニオン界面活性剤の含量は、使用する有機変性粘土鉱物の原料である膨潤性層状ケイ酸塩100gに対して、0.1～100meq(ミリ当量)であり、好ましくは1～40meq(ミリ当量)である。

【0044】以下に、各種有機溶媒を含むゾル・ゲル組成物の特性を記載する。エタノール等のアルコール類又は酢酸エステル類を含む本発明のゾル・ゲル組成物は、有機変性粘土鉱物とアニオン界面活性剤の含量が2～8重量%の場合、分散状態が良好で、長期安定性に優れ、チクソトロピー性を有する高粘性のゾル又はゲルとなる。

【0045】また、ジメチルホルムアミド等のアミド類を含む本発明のゾル・ゲル組成物は、有機変性粘土鉱物とアニオン界面活性剤の含量が1～5重量%の場合、分散状態が良好で、長期安定性に優れ、チクソトロピー性を有する高粘性のゾル又はゲルとなる。

【0046】このように、本発明のゾル・ゲル組成物は、有機変性粘土鉱物とアニオン界面活性剤の含有量として、高極性有機溶媒やその他の各種有機溶媒及び／又はポリシロキサン類に対して10%重量以下の少量を含有することでよく、安定した高い粘性を維持し、優れた増粘効果を示し、また分散性にも優れ、凝集物が分離、沈降することがない。このため、本発明のゾル・ゲル組成物は、均一に塗布できる塗料や、肌触りの良さが求められる化粧品原料として、特に有用である。

【0047】本発明のゾル・ゲル組成物は、高極性有機溶媒を添加した場合でも、優れたゾルやゲルを形成するため、化粧料用として適している。特に美爪料として使用する場合には、酢酸エチル、酢酸ブチル、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸セロソルブ、エチルセロソルブ等の一般に化粧料に用いられる有機溶媒に対しても、優れたゾルやゲルが形成されるため、将来的には、安全な美爪料用原料として、安心して使用することができる。

【0048】

【発明の効果】本発明のゾル・ゲル組成物は、アルコール類、ケトン類、エーテル類、アミド類、エステル類等の高極性有機溶媒や、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、及びポリシロキサン類、あるいはそれらを含む広範囲の溶媒を含むゾルやゲルである。また本発明のゾル・ゲル組成物は、溶媒含有率を一定にして、従来報告されているゾル組成物等と比較した場合、均一な分散性、高い粘性及び長期安定性の3つの条件を同時に満足させたゾルやゲルとして、極めて優れたものである。このため、本発明のゾル・ゲル組成物は、化粧品、医薬品、接着剤、塗料、インキ、各種プラスチック工業や繊維工業等の各種の製品や工業プロセスにおいて用いることができる。

【0049】また、エタノール等のアルコール類を含むゾル・ゲル組成物は、すっきり感、さわやか感、速乾性を肌や頭皮に付与するとともに、耐寒剤及び抗菌剤としても有用であるため、化粧料として、原料にエタノール等の低級アルコールを使用するクリーム、乳液等の基礎化粧品として特に有用である。また、酢酸エチルや酢酸ブチル等を含むゾル・ゲル組成物は、エナメル等の美爪料等をはじめ、頭髮化粧料、ファンデーション等のメーキャップ化粧料、日焼け止め化粧料に配合することは有効である。

【0050】

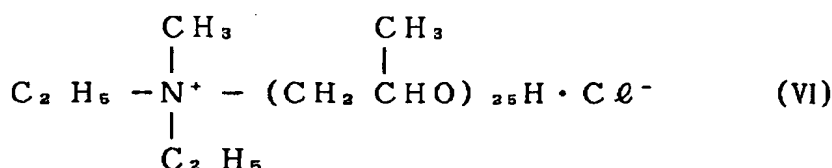
【実施例】

参考例1 有機変性粘土鉱物Aの製造

コープケミカル(株)製合成ス멕タイト(SWN)と、次式(VI)で示される第四級アンモニウム塩を用いて、特開平6-287014号公報記載の製法により有機変性粘土鉱物Aを製造した。

【0051】

【化3】

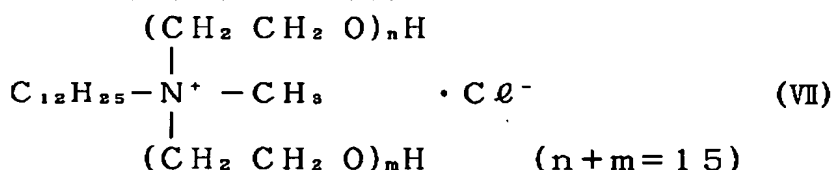


【0052】参考例2 有機変性粘土鉱物Bの製造  
 コープケミカル（株）製合成スメクタイト（SWN）  
 と、次式（VII）で示される第四級アンモニウム塩を用い  
 て、特開平6-24732号公報記載の製法により有機

変性粘土鉱物Bを製造した。

【0053】

【化4】



【0054】参考例3 有機変性粘土鉱物Cの製造  
 コープケミカル（株）製合成スメクタイト（SWN）  
 と、上記式（VI）で示される第四級アンモニウム塩と、  
 上記式（VII）で示される第四級アンモニウム塩を、モル  
 比で1：1に混合したものを用いて、特開平7-187  
 67号公報記載の製法により有機変性粘土鉱物Cを製造  
 した。

【0055】参考例4 有機変性粘土鉱物Dの製造  
 コープケミカル（株）製合成膨潤性雲母（ME）と、上  
 記式（VI）で示される第四級アンモニウム塩を用いて、  
 参考例1と同様の方法で有機変性粘土鉱物Dを製造し  
 た。

【0056】実施例1 ソル・ゲル組成物の製造  
 参考例1～4の有機変性粘土鉱物A、B、C及びDをそ  
 れぞれ4wt%の濃度になるようにエタノール、酢酸エチ  
 ル、ジメチルホルムアミド（DMF）、トルエン、ポリ  
 メチルシロキサン及びメチルイソブチルケトン（MIB  
 K）に添加した。この添加液に、アニオン界面活性剤  
 （ライオン（株）製、アルキルフェニル・POEエーテ  
 ル・硫酸エステル塩 商品名：サンノールNP-203  
 0、NP-6130；日光ケミカル（株）製カルボキシ  
 ル化POEトリデシルエーテルナトリウム塩ECT-3  
 NEX、同社製POEラウリルエーテルリン酸ナトリウ  
 ム塩DLP-10）を有機変性粘土鉱物の原料であるS

WN又はMEに対して5～20meq/100gとなるよう  
 に添加して、本発明のソル・ゲル組成物を得た。

【0057】試験例1 分散性試験

実施例1のソル・ゲル組成物30gを50ml容のスクリ  
 ユー管に投入し、25℃で24時間及び6カ月放置し  
 て、この組成物の分散性を肉眼で測定した。結果を表1  
 ～表3に示す。

【0058】試験例2 粘性試験

実施例1のソル・ゲル組成物30gを50ml容のスクリ  
 ユー管に投入し、東京計器（株）製B型粘度計を用い、  
 6rpm及び60rpmにおける見掛け粘度を測定した。結  
 果を表1～表3に示す。

【0059】比較試験例1 比較分散性試験及び粘性試験

参考例1～4の有機変性粘土鉱物A、B、C及びDをそ  
 れぞれ4wt%の濃度になるようにエタノール、酢酸エチ  
 ル、ジメチルホルムアミド（DMF）、トルエン、ポリ  
 メチルシロキサン及びメチルイソブチルケトン（MIB  
 K）に添加したが、アニオン界面活性剤を添加しなかつ  
 たソル・ゲル組成物について、上記試験例1及び2と同  
 様にして分散性及び見掛け粘度を測定した。結果を表1  
 ～表3に示す。

【0060】

【表1】

表1

アニオン界面活性剤		分散媒	分散試験		粘性試験	
種類	添加量 (meq/100g)		24時間	6カ月	6rpm	60rpm
A	無添加	エタノール	○	○	4.8	4.0
〃	NP-2030 5	〃	○	—	1780	247
〃	〃 10	〃	○	○	1050	358
〃	〃 15	〃	○	—	355	219
〃	〃 20	〃	○	—	325	154
〃	NP-6130 5	〃	○	—	1400	256
〃	〃 10	〃	○	○	500	110
〃	〃 15	〃	○	—	295	45
〃	〃 20	〃	○	—	180	33
〃	ECT-3NEX 5	〃	○	—	15	8.3
〃	〃 10	〃	○	○	51	20
〃	〃 15	〃	○	—	1980	445
〃	〃 20	〃	○	—	6850	942
〃	DLP-10 5	〃	○	—	20	9.2
〃	〃 10	〃	○	○	16	8.3
〃	〃 15	〃	○	—	15	6.7
〃	〃 20	〃	○	—	96	9.0

注) — : 未測定

【0061】

【表2】

表2

アニオン界面活性剤			分散媒	分散試験		粘性試験	
種類	添加量 (meq/100g)			24時間	6ヵ月	6rpm	60rpm
A 無添加			酢酸エチル	○	○	14.0	5.3
〃 NP-2030	1.0		〃	○	○	510	56
〃 〃	1.5		〃	○	—	4800	988
〃 〃	2.0		〃	○	—	3050	908
〃 NP-6130	1.0		〃	○	○	175	35
〃 〃	1.5		〃	○	—	350	63
〃 〃	2.0		〃	○	—	725	98
〃 ECT-3NEX	1.0		〃	○	○	41	5.6
〃 〃	1.5		〃	○	—	56	7.8
〃 〃	2.0		〃	○	—	40	6.0
A 無添加			DMF	○	○	1490	120
〃 NP-2030	1.0		〃	○	○	925	147
〃 〃	1.5		〃	○	—	9720	>1000
〃 〃	2.0		〃	○	—	9780	>1000
〃 NP-6130	1.0		〃	○	○	4195	489
〃 〃	1.5		〃	○	—	>1000	>1000
〃 〃	2.0		〃	○	—	>1000	>1000

【0062】

【表3】

表3

種 類	アニオン界面活性剤 添加量 (meq/100g)		分 散 媒	分 散 試 験		粘 性 試 験	
				24時間	6カ月	6rpm	60rpm
A	無添加		トルエン	○	○	2.5	1.5
〃	NP-2030	10	〃	○	○	810	125
〃	〃	15	〃	○	—	1050	148
〃	〃	20	〃	○	—	5520	675
〃	NP-6130	10	〃	○	○	118	20
〃	〃	15	〃	○	—	189	30
〃	〃	20	〃	○	—	490	203
〃	ECT-3NEX	10	〃	○	○	72	6.6
〃	〃	15	〃	○	—	15	4.2
〃	〃	20	〃	○	—	12	6.0
A	無添加		ポリシロキサン	○	○	6.3	4.8
〃	NP-2030	10	〃	○	○	860	186
B	無添加		エタノール	○	×	24	6.0
〃	NP-2030	10	〃	○	△	90	17
C	無添加		エタノール	○	△	26	15
〃	NP-2030	10	〃	○	○	710	420
D	無添加		MIBK	○	×	340	176
〃	NP-2030	10	〃	○	○	680	232

【0063】実施例2 組成物の分散性及び粘性試験  
参考例1～4の有機変性粘土鉱物A、B、C及びDに、有機変性粘土鉱物の原料であるSWN又はMEに対して5～20 meq/100gとなる量のアニオン界面活性剤（ライオン（株）製、アルキルフェニル・POEエーテル・硫酸エステル塩商品名：サンノールNP-2030・NP-3010；日光ケミカル（株）製カルボキシル化POEトリデシルエーテルナトリウム塩ECT-3NEX、同社製POEラウシルエーテルリン酸ナトリウム塩DLP-10）を添加し、混合して組成物を得た。得られた組成物を、エタノール、酢酸エチル、DMF、トルエン、MIBKの有機溶媒及びポリメチルシロキサンに分散させると、試験例1及び試験例2とほぼ同一の試験結果が得られた。

【0064】比較試験例2 比較組成物の分散性試験  
下記膨潤性粘土鉱物①～⑤を、エタノール4wt%及び8wt%になるように混合・攪拌した。この混合液に、前記式(VI)で示されるポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウム塩を全重量の3%、及びアニオン界面活性剤（ライオン（株）製：NP-2030）を全重量の

2%添加し、攪拌して、25℃で24時間放置して、この混合液の分散性を肉眼で測定した。

【0065】

膨潤性粘土鉱物①：SAN

コープケミカル（株）製 親油性スメクタイト

膨潤性粘土鉱物②：New DORBEN

白石工業（株）製 ベントナイト

膨潤性粘土鉱物③：BENTONE SD-2

NLインダース（米）製 ベントナイト

膨潤性粘土鉱物④：BENTONE 27

NLインダース（米）製 ベントナイト

膨潤性粘土鉱物⑤：S-BEN N-400

（株）豊順洋行製、ベントナイト

【0066】ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオン又はポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが導入されていない膨潤性粘土鉱物に、ポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウム塩（カチオン）及びアニオン界面活性剤を添加しても、エタノールには全く分散せず、粘性も得られなかった。

## 【0067】実施例3 美爪料A

参考例1の有機変性粘土鉱物Aに、有機変性粘土鉱物の原料であるSWNに対して10meq/100gとなる量のアニオン界面活性剤（ライオン（株）製、アルキルフェニル・POEエーテル・硫酸エステル塩 商品名：サンノールNP-2030）を添加し、混合して組成物を得た。得られた組成物を用いて、下記に示す組成の美爪料を製造した。

A：酢酸ブチル	45.0wt%
酢酸エチル	10.0
n-ブチルアルコール	3.0
イソプロピルアルコール	3.0
B：上記記載組成物	5.0
C：ニトロセルロース	15.0
アルキッド樹脂	2.0
アクリル樹脂	8.0
クエン酸アセチルトリブチル	5.0
D：顔料	1.0
パール剤	3.0

上記A成分にC成分を均一に溶解した後、B成分を添加して十分に混合した。その後D成分を加えて美爪料Aを得た。

## 【0068】

## 実施例4 美爪料B

A：酢酸ブチル	45.0wt%
酢酸エチル	10.0
n-ブチルアルコール	3.0
イソプロピルアルコール	3.0
B：有機変性粘土鉱物D	5.0
アニオン界面活性剤	1.0
（ライオン（株）製：NP-6130）	
C：ニトロセルロース	14.0
アルキッド樹脂	2.0
アクリル樹脂	8.0
クエン酸アセチルトリブチル	5.0
D：顔料	1.0
パール剤	3.0

上記A成分にB成分を加えて混合・攪拌し、本発明の組成物を得た。この組成物にC成分を加えて混合した後、

さらにD成分を加えて美爪料Bを得た。

## 【0069】比較例 比較美爪料C

実施例4において、アニオン界面活性剤を添加せず、酢酸ブチルの添加量を46.0重量%とした以外は、同様にして比較の美爪料Cを作成した。

## 【0070】試験例3 美爪料の試験

①上記美爪料A、B及びCを容器に充填し、1カ月及び1年経過後の沈殿、分離を次の基準で肉眼観察した。

◎：沈殿、分離が全く認められない。

○：沈殿、分離が僅かに認められる。

△：沈殿、分離が認められる。

②実際に爪に塗布して、塗膜の光沢を次の基準で官能評価した。

◎：非常に光沢がある。

△：やや光沢がない。

③実際に爪に塗布して、3日後のもち（はがれ）を次の基準で官能評価した。

◎：非常にもちが良い。

△：もちが悪い。

結果を表4に示す。

## 【0071】

## 【表4】

表4

		美爪料A	美爪料B	美爪料C
経時安定性	1カ月	◎	◎	○
	1年	◎	○	△
塗膜の光沢		◎	◎	△
経時のもち（はがれ）		◎	◎	△

## 【0072】実施例5 塗料組成物

A：ブチルセロソルブ	10.0wt%
n-ブチルアルコール	4.0
ジブチルフタレート	1.0
酢酸ブチル	18.0
B：実施例3で混合した組成物	3.0
C：ベッコゾール1308	35.0
〔日本ライヒホールド社製〕	
スーパーベッカミンJ820	20.0重量%
〔同上〕	
ソルベツソ#150	4.0重量%
〔エッソスタンダード社製〕	
酸化チタン	5.0重量%

上記A成分にB成分を添加して十分に混合した後、C成分を加えて塗料組成物を得た。この塗料組成物は、1年間放置しても沈殿や分離が起こらず、また塗装後の塗膜は非常に光沢があり、塗膜のはがれの心配もなかった。

## 【0073】実施例6 塗料組成物

下記に示す組成の塗料組成物を得た。

A：ブチルセロソルブ	10.0wt%
n-ブチルアルコール	4.0
ジブチルフタレート	1.0
酢酸ブチル	18.0
B：有機変性粘土鉱物A	2.5
アニオン界面活性剤	0.5
〔ライオン製：NP-2030〕	
C：ベッコゾール1308	35.0
〔日本ライヒホールド社製〕	
スーパーベッカミンJ820	20.0
〔同上〕	
ソルベツソ#150	4.0
〔エッソスタンダード社製〕	
酸化チタン	5.0

上記A成分にB成分を十分に混合・攪拌して均一にした

下記に示す組成の塗料組成物を製造した。

10.0wt%
4.0
1.0
18.0
3.0
35.0
20.0重量%
4.0重量%
5.0重量%

後、C成分を添加して十分に混合して塗料組成物を得た。この塗料組成物は、1年間放置しても沈殿や分離が起こらず、また塗装した後の塗膜は非常に光沢があり、塗膜のはがれの心配もなかった。

## 【0074】比較例4 比較塗料組成物

実施例5において、有機粘土組成物の代りに有機変性粘土鉱物Aのみを用いた以外は、同様にして比較塗料組成物を得た。この比較塗料組成物は、塗装後の塗膜の表面に微少の凝集物が付着し、表面の光沢が損なわれていた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

// A 6 1 K 7/00

B 0 5 D 7/24

識別記号

庁内整理番号

3 0 2

F I

A 6 1 K 7/00

B 0 5 D 7/24

技術表示箇所

R

3 0 2 B

(72) 発明者 安藤 誠之助

東京都千代田区一番町23番地3 コープケ

ミカル株式会社内